

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-280758

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月17日

C 08 L 59/04
 //(C 08 L 59/04
 75:04
 77:00)

LMP

7019-4J

審査請求 有 請求項の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 耐衝撃性成形材料

⑯ 特 願 昭63-104412

⑰ 出 願 昭63(1988)4月28日

優先権主張 ⑱ 1987年4月29日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3714267.4

㉑ 発 明 者 クラウス・ドルン ドイツ連邦共和国ハナウ9・テオドル・ホイス・シュトラッセ 81

㉒ 発 明 者 ゲルハルト・モルロツク ドイツ連邦共和国ハナウ9・ヴイルダウシュトラッセ 3

㉓ 出 願 人 デグツサ・アクチエン ドイツ連邦共和国フランクフルト・アム・マイン・ワイスマイン
 ゲゼルシャフト フラウエンストラッセ 9

㉔ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外1名

明 細 書

1 発明の名称

耐衝撃性成形材料

2 特許請求の範囲

1. 主として

- (A) 少なくとも1種のポリオキシメチレン、
 (B) 最高95までのショア硬さAおよび0℃未満のガラス転移温度を有する少なくとも1種の熱可塑性ポリウレタンおよび
 (C) ポリアミド

から成る三元混合物から成り、この他に場合によりその他の常用のポリオキシメチレン成形材料添加物を含有する耐衝撃性成形材料において、成分(A)の含分が68～93重量%であり、成分(B)の含分が5～30重量%であり、成分(C)の含分が2～25重量%であつて、3種の前記成分の含分が合せて100重量%となることおよび成分(C)が、600～4000分子量単位のポリアミドブロック長さおよび600～2000分子量単位のポリエーテル

ブロック長さを有し、ショア硬さA75とショア硬さD63との間のショア硬さおよび120～200℃の融点を有する熱可塑性ポリエーテルブロックコポリアミドであることを特徴とする耐衝撃性成形材料。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、主として、

- (A) 少なくとも1種のポリオキシメチレン、
 (B) 最高95までのショア硬さAおよび0℃未満のガラス転移温度を有する少なくとも1種の熱可塑性ポリウレタン
 (C) ポリアミド

から成る三元混合物から成り、この他に場合によりその他の常用のポリオキシメチレン成形材料添加物を含有する耐衝撃性成形材料に関する従来の技術

西独特許第1193240号からすでに、主として公知の高分子ポリウレタン材料および公知の高分子ポリオキシメチレンを5：95～

9.5 : 5 の重量比の割合を含有する、熱可塑性に反復加工して成形体を製造しうる成形材料は公知である。前記の公知成形材料はさらにポリアミド、例えば重合されたカプロラクタムから成るポリアミドも含有することができる。

また西独特許出願公開第 3 3 0 3 7 6 1 号からもすでに、ポリオキシメチレンの他に全混合物に対して 5 ~ 6 0 重量比のポリウレタンを含有する、耐衝撃的に改良されたポリオキシメチレンも公知である。またこの公知成形材料もさらに熱作用に対する安定剤としてポリアミド（詳細な特徴が示されていない）を含有することができる。

しかし、主としてポリオキシメチレンおよび熱可塑性ポリウレタンからのみ成る成形材料は、熱的に十分安定ではない。この事実、望まぬ下ならびに空気進入時の加熱の際に純粋なポリオキシメチレンと比べて重量損失が高められることによつて、特に射出成形加工時に遊離するモノマーのホルムアルデヒドによつて形成される

り、成分 (B) の含分が 1 0 ~ 2 0 重量比であり成分 (C) の含分が 5 ~ 1 5 重量比であつて、3 種の前記成分の含分が合せて 1 0 0 重量比となる組成が有利である。

本発明による成形材料は、改善された熱安定性および射出成形加工時の型付着物形成の減少傾向を有し、しかも同時に耐衝撃性の良好な水準は不変である。本発明により使用される熱可塑性ポリエーテルブロックコポリアミドは部分的に耐衝撃性改良剤としてすら作用するので、場合によつてより多量に使用すると、所望の耐衝撃性を達成するために通常必要な熱可塑性ポリウレタンの一部を代用することもできる。

本発明による成形材料の主成分をなすポリオキシメチレンは、ホルムアルデヒドまたはトリオキサンのホモポリマーまたはトリオキサンのコポリマーであつてよい。これらのポリマーは線状構造を有していてもよいが、しかしまた枝分れまたは架橋されていてもよい。これらは単独または混合物として使用することができる。

型付着物が増大されることによつて認められる。また純粋なポリオキシメチレン成形材料の安定化のために通常使用されるポリアミドを、通常適用される量に加えても、ポリオキシメチレン / ポリウレタン混合物の熱安定性の十分な改善は得られない。

発明の構成

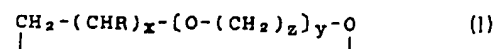
本発明による成形材料は、成分 (A) の含分が 6 8 ~ 9 3 重量比であり、成分 (B) の含分が 5 ~ 3 0 重量比であり、成分 (C) の含分が 2 ~ 2 5 重量比であつて、3 種の前記成分の含分が合せて 1 0 0 重量比となりかつ成分 (C) が、6 0 0 ~ 4 0 0 0 分子重量単位のポリアミドブロック長さおよび 6 0 0 ~ 2 0 0 0 分子重量単位のポリエーテルブロック長さを有し、ショア硬さ A 7 5 とショア硬さ D 6 3 との間のショア硬さおよび 1 2 0 ~ 2 0 0 °C の融点を有する熱可塑性ポリエーテルブロックコポリアミドであることを特徴としている。

特に、成分 (A) の含分が 7 5 ~ 8 5 重量比であ

ここでホルムアルデヒドまたはトリオキサンのホモポリマーとは、その半アセタールヒドロキシル末端基が化学的に、例えばエステル化またはエーテル化によつて分解に対して安定化されているようなポリマーのことである。トリオキサンのコポリマーとは、トリオキサンとトリオキサンと共重合可能な少なくとも 1 種の化合物とから成るコポリマーの謂である。

トリオキサンと共重合可能な前記化合物は、例えば 3 ~ 5 員、好ましくは 3 員を有する環状エーテル、5 ~ 1 1 員、好ましくは 5 ~ 8 員を有する、トリオキサンとは異なる環状アセタール、特にホルマール、および線状ポリアセタール、特にポリホルマールである。このような共成分はその都度 0.0 1 ~ 2 0 重量比、好ましくは 0.1 ~ 1 0 重量比、特に 1 ~ 5 重量比で使用される。

モノマーとしては、特に一般式 I :



で示される化合物が適当である。前記式中 R は水素、炭素原子 1~6 個、好ましくは 1、2 または 3 個を有し、1、2 または 3 個のハロゲン原子、好ましくは塩素原子で置換されていてもよいアルキル基、炭素原子 2~6 個、好ましくは 2、3 または 4 個を有するアルコキシメチル基、フェニル基またはフェノキシメチル基を被置換し、y が 0 である場合には x は 1~3 の整数であり；x が 0 で、z が 2 の場合には y は 1~3 の整数であり、x が 0 で、y が 1 である場合には z は 3~6、好ましくは 3 または 4 の整数である。

環状エーテルとしては、就中エポキシド、例えばエチレンオキシド、ステロールオキシド、プロピレンオキシドまたはエピクロロヒドリン、ならびに 1 個または多価アルコールまたはフェノールのグリシジルエーテルが適当である。

環状アセタールとしては、就中炭素原子 2~8 個、好ましくは 2、3 または 4 個を有し、その炭素鎖が炭素原子 2 個の間隔で酸素原子によ

2、3 または 4 個を有する脂肪族 α, ω -ジオールの環状ホルマールのホモポリマー、例えばポリ(1,3-ジオキソラン)、ポリ-(1,3-ジオキササン)およびポリ-(1,3-ジオキセパン)を使用する。

本発明により使用されるポリオキシメチレンの粘度数の値(ジフェニルアミン 2 重量%を含む、ジメチルホルムアミド中のポリマー溶液について、135℃で減圧 0.5 g/100 ml で測定)は、一般に少なくとも 30 (ml/g) でなければならない。ポリオキシメチレンの結晶融点は、140~180℃、好ましくは 150~170℃の範囲にあり、その密度は 1.38~1.45 g/cm³、好ましくは 1.40~1.43 g/cm³ である(DIN 53479 により測定)。

本発明により使用される、好ましくは二元または三元トリオキササン-コポリマーは、公知のようにして陽イオン性融媒の存在で 0~150℃、好ましくは 70~140℃の温度でモノマーを重合することによつて製造される(例えば西独

つて中断され、好ましくはよい脂肪族または脂環式 α, ω -ジオール、例えばグリコールホルマール(1,3-ジオキソラン)、プロパンジオールホルマール(1,3-ジオキササン)、ブタンジオールホルマール(1,3-ジオキセパン)、ジグリコールホルマール(1,3,6-トリオキソカン)、4-クロルメチル-1,3-ジオキソラン、ヘキサジオールホルマール(1,3-ジオキソナン)およびブテンジオールホルマール(1,3-ジオキサシクロヘプテン-5)が適当である。

しかしまた、特にトリオキササンのターポリマーの製造のためには、ジホルマール、例えばジグリセリンジホルマールが適当である。

線状ポリアセタールとしては、前記定数の環状アセタールのホモまたはコポリマー、ならびに脂肪族または脂環式 α, ω -ジオールと脂肪族アルデヒドまたはチオアルデヒド、好ましくはホルムアルデヒドとの線状縮合生成物が適当である。特に炭素原子 2~8 個、好ましくは

国特許出願公告第 1420283 号参照)。この場合融媒としては例えばルユイス酸、すなわち三弗化ホウ素および五弗化アンチモンおよびこのようなルユイス酸の錯化合物、好ましくはエーテレート、例えば三弗化ホウ素-ジエチル-エーテレートまたは三弗化ホウ素-ジ-*tert*-ブチルエーテレートが使用される。さらにプロトン酸、例えば過塩素酸および塩媒化合物、例えばトリフェニルメチルヘキサフルオロホスファートまたはトリエチルオキソニウムテトラフルオロボレート、アセチルペルクロレートまたは過塩素酸のエステル、例えばメトキシメチルペルクロレートまたは *tert*-ブチルペルクロレートも適当である。分子量の調節のためには、トリオキササンの重合時に連鎖移動剤として作用することが知られて^{いる}すべての物質を使用することができる。重合は塊状、懸濁液および溶液で行うことができる。不安定^な部分^をを除去するために、コポリマーに、第一アルコール末端基までの熱的または管理された加水分解的分解を施す(例

例えば西独国特許出願第 1 4 4 5 2 7 3 号および同第 1 4 4 5 2 9 4 号)。

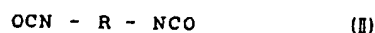
また本発明により使用される、ホルムアルデヒドまたはトリオキサンのホモポリマーも、公知法でモノマーの接合重合によつて製造される(例えば西独国特許出願公告第 1 0 3 7 7 0 5 号および第 1 1 3 7 2 1 5 号参照)。

また本発明により使用されるポリオキシメチレンは、特に高温での空気中酸素の有害な作用に対する防護のために酸化防止剤も含有すべきである。好ましくはフェノール系酸化防止剤、就中分子中にヒドロキシフェニル基 2~6 個を有するもの(例えば西独国特許第 2 5 4 0 2 0 7 号に記載されている)を使用する。

また最後に本発明により使用されるポリオキシメチレンは、ポリオキシメチレン成形材料へのその他の常用添加物を通常適用される量で含有することができる。このような添加物の例は、公知の熱安定剤、例えばカルボン酸アミド、すなわちシユウ酸アミド、マロサンアミド、イソ

記載されているような生成物である。同生成物は公知法で、ポリイソシアネート特にジイソシアネート、ポリエステルおよび/またはポリエーテルおよびポリエステルアミドまたは他の適当なヒドロキシ-またはアミノ化合物、例えばヒドロキシル化ポリブタジエン、および場合により連鎖延長剤すなわち低分子ポリオール、特にジオール、ポリアミン、特にジアミンまたは水から重付加によつて製造される。

適当なジイソシアネートは、例えば一般式:



で示されるジイソシアネートである。前記式中 R は、炭素原子 1~20 個、好ましくは 2~12 個を有する直鎖または分枝鎖二価脂肪族基炭素原子 4~20 個、好ましくは 6~15 個を有する二価脂環式基、または炭素原子 6~25 個、好ましくは 6~15 個を有する直鎖または未置換の二価芳香族基である。

二価脂肪族基としては、例えばアルキレン基

フタル酸アミド、テレフタル酸ジアミドおよびトリメシン酸トリアミドの縮合生成物、難燃性 α -トリアジン誘導体、すなわちメラム、メレムおよびメロン、メラミンとホルムアルデヒドとから成る縮合生成物; 紫外線吸収剤および光安定剤

例えば

2-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾトリアゾール、

2,4-ビス-(2-ヒドロキシフェニル)-6-アルキル- α -トリアジン、

4-ヒドロキシベンゾフェノン、

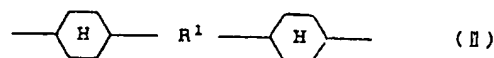
1,3-ビス-(2-ヒドロキシベンゾイル)-ベンゾール-誘導体、

およびシユウ酸ジアミド、すなわちシユウ酸ジアニリドである。

本発明により使用される熱可塑性ポリウレタンは、例えば西独国特許第 1 1 9 3 2 4 0 号または西独国特許出願公開第 2 0 5 1 0 2 8 号に

$-(\text{CH}_2)_n-$ (n は好ましくは 2~12)、すなわちエチレン基、プロピレン基、ペンタメチレン基またはヘキサメチレン基; または 2-メチルペンタメチレン基、2,2,4-トリメチル-ヘキサメチレン基または 2,4,4-トリメチルヘキサメチレン基が適当である。特に有利な、このような種類のジイソシアネートは、ヘキサメチレン-ジイソシアネート、2,2,4-および 2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートである。

また前記式(II)において、R は開鎖二価脂肪族基と脂環式基との結合も契わすことができ、例えば



を契わすことができる。前記式中 R^1 は炭素原子 1~8 個、好ましくは 1~3 個を有する直鎖または分枝鎖飽和脂肪族基を契わす。ここで 2 個の環は好ましくは未置換シクロヘキシレンを

表わし、他方 R^1 は好ましくはメチレン基、エチレン基、メチルメチレン基またはジメチルメチレン基を表わす。

一般式(II)において R が二価の芳香族基を表わす場合には、同基は好ましくはトルイレン基、ジフェニレンメタン基、フェニレン基、ナフチレン基である。これに対応するジイソシアネートの例は次下のとおりである：

2, 4-トルイレンジイソシアネート、2, 6-トルイレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジトルイレン-4, 4'-ジイソシアネート、 m -フェニレンジイソシアネート、 p -フェニレンジイソシアネート、 o -フェニレンジイソシアネート、クロルフェニレン-2, 4-トルイレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロルジフェニレン-4, 4'-ジイソシアネート、4-クロル-

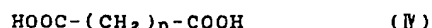
1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネートおよび1, 4-ナフチレンジイソシアネート。

また式(II)のジイソシアネートは、オリゴマー、例えばジマーまたはトリマーの形で使用してもよい。またこのようなポリイソシアネートの代りに、前記イソシアネートから例えばフェノールまたはカプロラクタムの付加によつて得られる、公知法でブロック ポリイソシアネートも使用することができる。

脂肪族ポリヒドロキシ化合物としては、ポリエーテル、すなわちポリエチレングリコールエーテル、ポリプロピレングリコールエーテルおよびポリブチレングリコールエーテル、ポリ-1, 4-ブタンジオールエーテルまたはエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドから成る混合ポリエーテルが適当である。またこの目的のためにはポリエステルアミド、ポリアセーテルおよび好ましくは脂肪族のポリエステルも使用することができ、この際すべてのこれら化

合物は遊離 OH -末端基を有する。

脂肪族ポリエステルは、主として500～10000、好ましくは500～5000の分子量を有する未架橋ポリエステルである。酸成分に関しては、同成分は、無分枝鎖および/または分枝鎖脂肪族ジカルボン酸、すなわち一般式：



($n = 0 \sim 20$ 、好ましくは4～10)で示されるジカルボン酸、特にアジピン酸およびセバシン酸から誘導される。また脂環式ジカルボン酸、例えばシクロヘキサンジカルボン酸およびこのようなカルボン酸と前記脂肪族ジカルボン酸との混合物もこの目的のために使用することができる。

該ポリエステルのアルコール成分としては、就中無分枝鎖または分枝鎖脂肪族第一ジオール、すなわち一般式：



($m = 2 \sim 12$ 、好ましくは2～6)で示されるジオールが適当である。この場合特にエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールおよび2, 2-ジメチルプロパンジオール-1, 3、ならびにジエチレングリコールが挙げられる。また脂環式ジオール、すなわちビス-ヒドロキシメチル-シクロヘキサン、またはこのようなジオールと脂肪族ジオールとの混合物も適当である。

ポリエステルは、その都度一度ジカルボン酸と一種のジオールとから、しかしまた前記のように、数種のジカルボン酸および/または数種のジオールから製造することができる。

ポリウレタンの製造の際の連鎖延長剤としては、就中低分子ポリオール、特にジオール、ならびにポリアミン、特にジアミン、または水を使用することができる。

本発明により使用すべきポリウレタンは、熱可塑性、つまり大体において未架橋であり、従つて注目すべき分解現象なしに反復溶融可能で

ある。

ポリウレタンの換算比粘度 (RSV) (25 ± 0.1 °Cでジメチルホルムアミド中の0.25重量%溶液として測定)は、50～300 ml/g、好ましくは100～200 ml/gである。DIN 53504による引張伸びの値は、350～1500%、好ましくは400～1000%である。ショア硬さAは95未満、好ましくは50～90であり、ガラス転移温度 (DSC) は0 °C未満、好ましくは-20 °C未満である。

前記ポリウレタンは、単独でまたは種々の分子種および/または基本種のものの混合物としてポリオキシメチレン中に混入される。

本発明により使用すべきポリアミドは、ポリアミド：ポリエーテル＝80：20～20：80の重量比を有する熱可塑性ポリエーテルブロックコポリアミドである。硬質ポリアミドブロックの分子量は600～4000、好ましくは800～2000であり、軟質ポリエーテルブロックの長さは600～2000分子量単位で

キシドとプロピレンオキシドとから成るコポリエーテル、特にポリテトラメチレングリコールが適当である。同様にOH末端基を有するポリアセタール、すなわちポリ(1,3-ジオキソラン)またはポリ(1,3-ジオキサペン)も使用することができる。

本発明により使用されるポリエーテルブロックコポリアミドは、公知法で相応のポリエーテルジオールおよびカルボキシ末端基を有するポリアミド-中間生成物の溶融物の重合体によって製造することができる。該コポリアミドはATOACHEM社製の商品名ペバックス (PEBAX) として商業的に得られる。

本発明による成形材料は、有利には主として粉末状または顆粒状で存在する成分を混合し、次に均質化することによって製造する。しかしまた個々の成分は、溶液でまたは分散状で混合装置または均質装置で加えてもよい。

混合は普通は室温で、好ましくは15～30°Cの温度で行い、均質化は任意の加熱可能な混合

ある。ポリエーテルブロックコポリアミドのショア硬さはショア硬さA75～ショア硬さD63、好ましくはショア硬さA75～ショア硬さD55であるべきである。

ポリエーテルブロックコポリアミドは、120～200 °Cの温度範囲、好ましくは140～170 °Cで溶融すべきである。

ポリアミド-ブロックの基本骨格は、ポリ(カプロラクタム) (PA6)、ポリ(11-アミノウンデカンアミド) (PA7)、ポリ(ラウリンラクタム) (PA12)、ポリ(ヘキサメチレンアジパミド) (PA66)、ポリ(ヘキシメチレンセバカミド) (PA610)、ポリ(ヘキサメチレンドデカンアミド) (PA612) および相応のコポリマー、好ましくはポリ(ラウリンラクタム) から成つていてもよい。

ポリエーテルブロックとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールまたはエチレンオ

酸、例えばロール、カレンダー、混練機または押出機で、ポリオキシメチレンの結晶融点を越える温度、つまり150～250 °Cの温度、好ましくは170～200 °Cで行う。

成形材料を製造するために粗ポリオキシメチレン-コポリマーを使用する場合には、熱可塑性ポリウレタンおよび/またはポリエーテルブロックコポリアミドを、個々にまたは一緒に脱ガスによつて遊離ホルムアルデヒドの除去された溶融物中に、固体状またはすでに溶融された状態で導入するのが特に有利である。部分的熱分解または加水分解によつて第一アルコール末端基を形成してすでに安定したポリオキシメチレン-コポリマーまたは末端基のマスクングによつて安定化されたポリオキシメチレン-ホモポリマーを使用する場合には、成分を粉末状または顆粒状で混合するのが有利である。

実施例

次に本発明を実施例および比較実験により説明するが、この際選択した熱可塑性ポリウレタ

ンについて、ポリエーテルブロックコポリアミドの作用を標準ポリアミドと比較して示す。

例中に記載した百分率は、全成形材料に対する重量百分である。窒素 (N_2) および空気下での熱安定性は、220℃で2時間後に重量損失として測定する。MFI は190℃および荷重2.16 kpで測定する。

-40℃で耐衝撃性を測定するために、直径60mmおよび厚さ2mmの円板を-40℃で16時間凍結させ、次にその温度 DIN 53443 により $23 \pm 1^\circ\text{C}$ で15秒以内にフォーク刺入法 (Eingabelungsmethode) によつて試験する。50%破損仕事 W をジュールで記載する。

付着物形成の判定は、120℃の成形温度でのそれぞれ100発後に行う。

等級分け: +++ = 中等度

++ = 僅かあり

+ = 殆どなし

0 = きれい

使用する材料:

TPA 2: ショア硬さ A 83 および融点152℃を有するポリエーテルブロックコポリアミド (PA 12 - PTMO)。

商品名: ペバックス 3533。

TPA 3: ショア硬さ A 90 および融点168℃を有するポリエーテルブロックコポリアミド (PA 12 - PTMO)。

商品名: ペバックス 4033。

TPA 4: ショア硬さ D 55 および融点168℃を有するポリエーテルブロックコポリアミド (PA 12 - PTMO)。

商品名: ペバックス 5533。

TPA 5: ショア硬さ D 63 および融点173℃を有するポリエーテルブロックコポリアミド (PA 12 - PTMO)。

商品名: ペバックス 6333。

D) 対照ポリアミド (PA):

PA 1: 融点220℃およびブリネル硬さ150 N/mm² を有するポリ (ヘキサメチレンジアジパミド)

A) ポリオキサリチレン (POM):

約2.5%のコモノマー含有を有するトリオキサンおよび1,3-ジオキセパンから成るコポリマー、熱安定剤としてのメラミン-ホルムアルデヒド-縮合物0.3%および酸化防止剤としてのヘキサンジオール-1,6-ビス-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート0.3%によつて安定化されている。

B) 熱可塑性ポリウレタン (TPU):

ショア硬さ A 85、引張伸び450%およびガラス転移温度-45℃を有する芳香族熱可塑性ポリウレタン。

C) 熱可塑性ポリエーテルブロックコポリアミド (TPA):

TPA 1: ショア硬さ 75 および融点148℃を有するポリエーテルブロックコポリアミド (PA 12 - ポリテトラメチレングリコール (PTMO))。

商品名: ペバックス (PEBAX) 2533。

PA 2: 融点188~189℃を有するポリ (カプロラクタム) およびポリ (ヘキサメチレンジアジパミド) から成るオリゴマーコポリアミド。

PA 3: 融点範囲184~187℃およびショア硬さ D 70 を有するポリ (11-アミノウンデカンアミド)

PA 4: 融点範囲168~172℃およびショア硬さ A 72 を有するポリ (ラクリンラクタム)。

PA 5: 融点範囲217~221℃およびブリネル硬さ130 N/mm² を有するポリ (カプロラクタム)。

PA 6: 融点範囲217~221℃およびブリネル硬さ90 N/mm² を有するポリ (カプロラクタム)。

PA 7: ビカー軟化温度150℃およびショア硬さ D 63 を有するポリ (ラクリンラクタム)。

PA 8: 融点範囲183~187℃およびシ

ヨア硬さ 63を有するポリ(1,1-アミノウンデカンアミド)。

PA9: 融点196℃を有するポリ(カプロラクタム)およびポリ(ヘキサメチレンアジパミド)から成るコポリアミド。

比較実験aおよび例1〜3:

成分POM、TPUおよびTPA1を顆粒状で表1に記載した重量割合で混合し、二本スクリュウ押出機で均質化し、均質混合物を再び顆粒化した。この顆粒について熱安定性を測定し、前記試験体について50%減損仕事Wを測定した。結果を表1に総括してある。

表 1

比較実験 および例	POM-TPU-TPA1 (%)	重量損失 N ₂ (%)	重量損失 空気 (%)	W(-40°C) (ジュール)	付着物
a	80-20-0	0.38	1.00	40 ± 2	+
1	80-18-2	0.35	0.94	37 ± 2	+
2	80-16-4	0.15	0.54	42 ± 4	+
3	80-14-6	0.06	0.57	38 ± 3	0

比較実験bおよび例4〜7:

異なる熱可塑性ポリエーテルブロックコポリアミドを表2に記載した重量割合でPOMおよびTPUと混合し、二本スクリュウ押出機で均質化し、均質混合物を再び顆粒化した。前記のようにして試験を行つた。結果は表2に総括してある:

表 2

比較実験 および例	POM-TPU-TPA / 例				POM-TPU-TPA / 例				POM-TPU-TPA / 例			
	80-20-0				80-14-6				80-10-10			
	重量損失 N ₂ (%)	重量損失 空気 (%)	W(-40°C) (ジュール)	付着物	重量損失 N ₂ (%)	重量損失 空気 (%)	W(-40°C) (ジュール)	付着物	重量損失 N ₂ (%)	重量損失 空気 (%)	W(-40°C) (ジュール)	付着物
b -	0.32	1.00	40±2	++								
4 TPA 2					0.22	0.58	49±9	0	0.07	0.85	43±7	0
5 TPA 3					0.29	0.49	47±2	0	0.25	0.39	39±4	0
6 TPA 4					0.42	0.51	31±4	+	0.19	0.49	38±4	0
7 TPA 5					0.31	0.67	33±2	+	0.19	0.52	20±1	0

比較実験 C および D ならびに例 8 ~ 14 :

成分 POM、TPU および TPA 2 を顆粒状で表 3 に記載した重量割合で混合し、二本スクリー押出機で均質化し、均質混合物を再び顆粒化した。前記のようにして試験を行つた。結果を表 3 で総括した :

表 3

比較実験 および例	POM-TPU-TPA1 (%)	重量損失 N ₂ (%)	重量損失 空気 (%)	W(-40°C) (ジュール)	付着物
c	75-25-0	0.55	1.34	35 ± 5	+
8	75-23-2	0.57	1.00	40 ± 3	+
9	75-20-5	0.29	0.61	44 ± 5	+
10	75-15-10	0.17	1.00	38 ± 6	0
11	75-10-15	0.11	1.29	31 ± 5	0
d	85-15-0	0.55	1.31	22 ± 3	+
12	85-13-2	0.52	0.92	31 ± 1	+
13	85-10-5	0.25	0.79	31 ± 5	0
14	85-5-10	0.11	1.34	25 ± 7	0

比較実験 e ~ v :

種々の標準ポリアミドを、表 4 に記載した重量割合で POM および TPU と混合し、二本スクリュー押出機で均質化し、均質混合物を再び顆粒化した。前記のように試験を行つた。結果は表 4 で総括してある：

表 4

比較 実験	POM-TPU-PA (%)	PA	重量損失 N ₂ (%)	重量損失 空気 (%)	W (-40°C) (ジュール)	付着物
e	80-20-0	-	0.38	1.00	40±2	++
f	80-18-2	PA1	0.74	1.14	< 2	++
g	80-16-4	PA1	0.76	1.14	< 2	++
h	80-14-6	PA1	0.70	1.17	< 1	++
i	80-18-2	PA2	0.74	1.29	15±1	++
j	80-16-4	PA2	0.55	1.34	6±1	++
k	80-14-6	PA2	0.41	0.99	< 2	++
l	80-18-2	PA3	2.11	2.90	-	-
m	80-16-4	PA3	9.65	11.46	-	-
n	80-14-6	PA3	17.2	20.4	-	-
o	80-18-2	PA4	0.48	0.92	27±5	++
p	80-16-4	PA4	0.56	0.97	33±2	++
q	80-14-6	PA4	0.46	0.94	29±13	++
r	80-14-6	PA5	1.01	1.38	14±2	++
s	80-14-6	PA6	0.74	1.16	18±9	++
t	80-14-6	PA7	0.67	0.78	35±7	++
u	80-14-6	PA8	0.47	0.80	40±9	++
v	80-14-6	PA9	0.70	1.19	33±3	++

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.